

ハイブリッド光機能材料の創製と太陽光利用による環境修復技術

研究代表者 理工学研究部(工学) 高橋 隆一

(1)プロジェクトの背景・目的

本課題では、二つの電荷分離方式を取り入れた新しい可視光応答ハイブリッド光触媒セルを開発することにより、太陽光ならびに室内光照射下で多量の有害有機物を短時間で水と二酸化炭素に分解・低減させる。ハイブリッド光触媒セルを太陽電池パネルのように並べた装置を開発することに主力を置き、空気および水中に含まれる有害有機物を分解する。本課題の最終目標は温室効果ガスである二酸化炭素の削減であり、パネルに組み込まれた酸化チタン系色素増感太陽電池の電力を用いて、汚染空気や汚水を循環させ、完全にクリーンな太陽エネルギーのみで動作するシステムの構築を考えており、環境修復に大きく貢献できる。

(2)研究成果

スパッタ法により TiO_2/WO_3 二層膜を形成し、 TiO_2 薄膜の光活性を利用して、メタノールの分解を行い、その度合を調べた。

WO_3 膜は高純度 W ターゲットを、Ar と O の混合ガス中で対向ターゲット式スパッタ装置を用いて成膜された。表 1 に詳細な WO_3 膜の形成条件を示す。

表 1. 膜形成条件

Target	Ti, W, 99.9%
Substrate	Glass-slide substrate
Background pressure P_{BG}	$\sim 2 \times 10^{-4}$ Pa
Applied power	200 W (W), 500 W (Ti)
Sputtering gas pressure P_s	1 Pa (W), 0.8 Pa (Ti)
Gas mixture ratio G_R	Ar:O ₂ = 6:4
Deposition Time	30 min (W), 120 min (Ti)

形成された WO_3 膜はアモルファスに近い状態を示すので、その結晶性を改善する目的で、アニール処理（酸素雰囲気中、400°C、2時間）を施した。図 1(a)、(b)にそれぞれアニール WO_3 (以下、 AWO_3 と略記)膜、 TiO_2 膜の XRD の測定結果を示す。 AWO_3 膜はアニールにより結晶性が著しく改善された。また、(b)から TiO_2 膜はアナターゼの結晶構造を示した。

図 2 に示されるように、 $\text{TiO}_2/\text{AWO}_3$ 二層膜の透過率の吸収端は下地 AWO_3 層が担持されたため、可視光の長波長側へシフトし、可視光応答が改善される。さらに、図 3 の AFM の観察から、アニールにより Rms の値が大きく

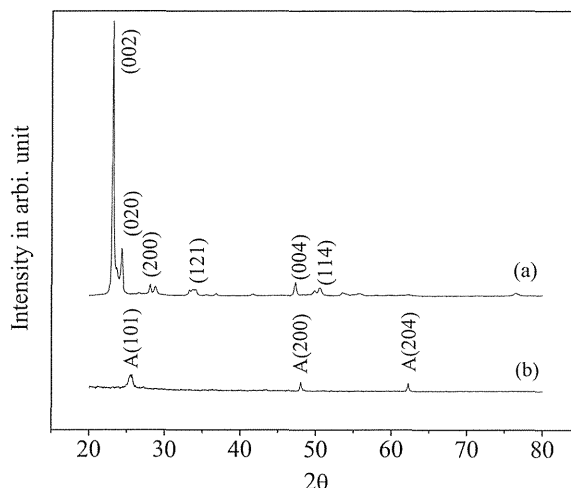


図 1 スパッタ膜の XRD 特性
(a) アニール WO_3 膜 (b) TiO_2 膜

なり、表面微細構造も大きく変化した。

メタノールの分解には、人工太陽照明灯を光源に用いた。分解反応の測定には作製した膜とメタノール(CH_3OH) 5 [μl] を気体セル(約 0.1 [ℓ])中に閉じ込め、メタノールが十分気化してから、人工太陽照明灯 (カットフィルタ(<350[nm])付)を照射し 1 時間ごとにフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により変化する CO_2 (2340 [cm^{-1}])のピークの大きさにて評価した。

図 4 に示すように、 TiO_2 と AWO_3 の表面に露出した面積を変えた二層膜を形成した。これは AWO_3 膜の表面を露出させ、空気に触れる部分を作ることにより、電子-正孔の再結合が減少し、光活性の向上が期待できる。

図 5 に TiO_2/WO_3 膜の露出表面積比とメタノールの分解量の関係を

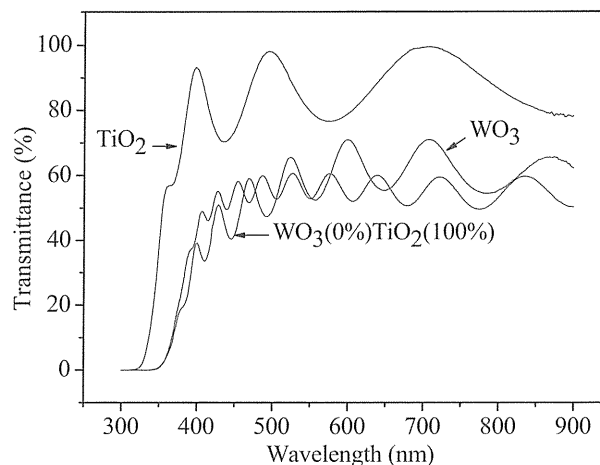


図 2 形成膜の光透過率特性

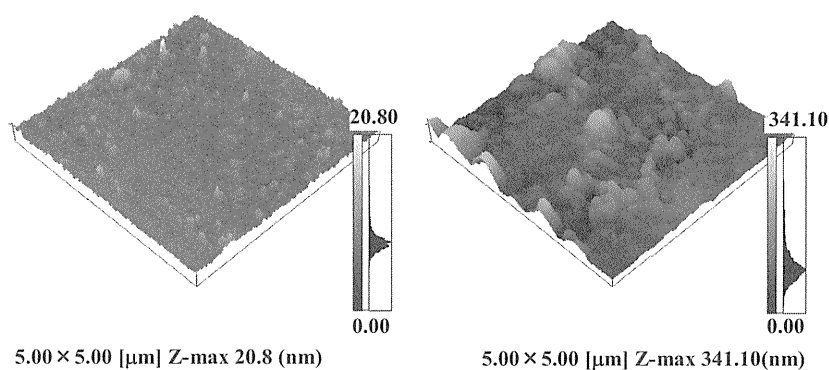


図 3 WO_3 膜の表面 AFM 像 左：アニール前、右：アニール後

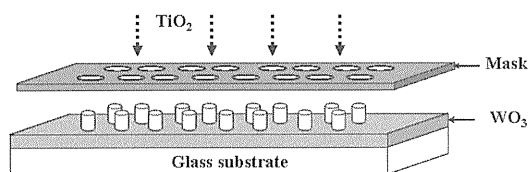


図 4 異なる露出表面積比の TiO_2/WO_3 膜作成法

示す。図より、人工太陽光照射時間とともに CO_2 のピークが大きくなり、メタノールが分解されていることがわかる。面積比 $\text{TiO}_2:\text{AWO}_3=70\%:30\%$ の二層膜(►)が、分解効率が一番良く、次いで、 $\text{TiO}_2:\text{AWO}_3=100\%:0\%$ の二層膜(▽)

で、共に TiO_2 単層膜(■)の場合よりも、分解効率が良いことが分かった。このことにより、下地の AWO_3 膜が太陽光中の可視光を有効に吸収しており、これによって TiO_2 単層膜の光活性が改善されている。また、 AWO_3 膜の表面が、ある程度(〜30%)露出し、空気に触れた方が分解特性は向上する。これは電子-正孔の再結合が減少するためであると考えている。な

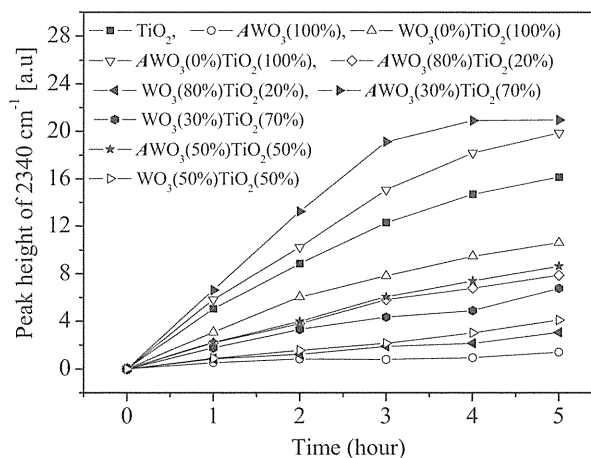


図 5 TiO_2/WO_3 膜の露出表面積比とメタノールの分解量の関係

お、WO₃膜を用いた二層膜では、TiO₂単層膜の場合よりも悪い結果となった。さらに、AWO₃単層膜では光活性は観測されなかった。

(3)プロジェクト成果

可視光応答光触媒を用いれば、太陽光照射3時間後で、分解量を約67%増加できる。

(4)プロジェクト成果の応用・効果・構想

大量の有害有機物を短時間で効率よく分解できる光触媒二層膜の開発により、それらを太陽パネルのような形をした可視光光触媒担持システムの構築を考えている。

(5)利用施設 AFM 20回、

発表論文

1. A. Majumder, S. Biswas, M. F. Hossain and T. Takahashi: Study of gradual variation of structural, surface morphological and photocatalytic properties of sol-gel derived transparent TiO₂ thin film, Journal of Physics: Conference Series, Vol.100, 012006 (pp.1-4), 2008 年.
2. S. Biswas, T. Nezuka, M. F. Hossain and T. Takahashi: Correlation of structural, optical and surface morphological properties of N-doped TiO₂ thin films prepared by facing targets sputtering technique, Journal of Physics: Conference Series, Vol.100, 082015 (pp.1-4), 2008 年.
3. S. Biswas, A. Majumder, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ thin films, J. Vac. Sci. & Technol. A, Vol.26, No.4, pp.678-682, 2008 年.
4. S. Biswas, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Comparative study of photocatalytic activity in CdS-TiO₂ thin films prepared by two different techniques, J. Vac. Sci. & Technol. A, Vol.26, No.4, pp.1002-1006, 2008 年.
5. M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Effect of structure and surface morphology of sol-gel derived TiO₂ photoelectrode on the performance of dye-sensitized solar cells, J. Vac. Sci. & Technol. A, Vol.26, No.4, pp.1007-1011, 2008 年.
6. M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Effect of substrate temperature on the facing target sputter deposited TiO photoelectrode of dye-sensitized solar cells, J. Vac. Sci. & Technol. A, Vol.26, No.4, pp.1012-1017, 2008 年.
7. M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Investigation of sputter deposited TiO₂ thin film for the fabrication of dye-sensitized solar cell, Thin Solid Films, Vol.516, pp.7149-7154, 2008 年.
8. M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Effect of substrate temperature on the photocatalytic activity of sputtered TiO₂ thin film, physica status solidi (a), Vol.205, No.8, pp.2018-2022, 2008 年.
9. S. Biswas, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Study of photocatalytic activity in sputter-deposited Cr-TiO₂ thin film, physica status solidi (a), Vol.205, No.8,

pp.2023-2027, 2008 年.

10. S. Biswas, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Influence of Cd/S ratio on photocatalytic activity of high-vacuum annealed CdS-TiO₂ thin film, *physica status solidi (a)*, Vol.205, No.8, pp.2028-2032, 2008 年.
11. S. Biswas, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Photocatalytic activity of high-vacuum annealed CdS-TiO₂ thin film, *Thin Solid Films*, Vol.516, pp.7313-7317, 2008 年.
12. M. F. Hossain, S. Biswas, and T. Takahashi, The effect of sputter-deposited TiO₂ passivating layer on the performance of dye sensitized solar cells based on sol-gel derived photoelectrode, *Thin Solid Films*, Vol.517, pp.1294-1300, 2008 年.
13. S. Biswas, M. F. Hossain, and T. Takahashi, Fabrication of Grätzel solar cell with TiO₂/CdS bilayered photoelectrode, *Thin Solid Films*, Vol.517, pp.1284-1288, 2008 年.
14. M. F. Hossain, S. Biswas, T. Takahashi, Y. Kubota and A. Fujishima: Influence of direct current power on the photocatalytic activity of facing target sputtered TiO₂ thin films, *Thin Solid Films*, Vol.517, pp.1091-1095, 2008 年.
15. S. Biswas, M. F. Hossain, M. Shahjahan, K. Takahashi and T. Takahashi and A. Fujishima, Investigation of photocatalytic activity of TiO₂/WO₃ bilayered thin films with various amounts of WO₃ exposed surface, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.27, No.4, accepted, 2009 年.
16. M. F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan, Arpi Majumder, T. Takahashi, Fabrication of dye-sensitized solar cell with TiO₂ photoelectrode, prepared by sol-gel technique with low annealing temperature, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.27, No.4, accepted, 2009 年.
17. M. Shahjahan, K. R. Khan, M. F. Hossain, S. Biswas and T. Takahashi, Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO:Al nano-wall structure deposited on glass substrate by spray pyrolysis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.27, No.4, accepted, 2009 年.
18. M.F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan and T. Takahashi, Study of sol-gel derived porous ZnO photoelectrode for the application of dye-sensitized solar cells, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.27, No.4, accepted, 2009 年.
19. M. F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan and T. Takahashi, Comparative study of dye and CdS sensitized Grätzel solar cells, *Thin Solid Films*, communicated, 2009 年.
20. M. F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan, T. Arakawa and T. Takahashi, Preparation of TiO₂ photoelectrode by spray pyrolysis technique for the photovoltaic application, *Thin Solid Films*, communicated, 2009 年.
21. M. F. Hossain, S. Biswas, M. Shahjahan and T. Takahashi, Fabrication of dye-sensitized solar cells based on ZnO nanowires, *Thin Solid Films*, communicated, 2009 年.